

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 98.218

N° 1.513.898

Classification internationale :

H 01 m

Anodes métalliques pour piles à combustible galvaniques à haute température à électrolyte solide et procédé pour leur fabrication.

Société dite : SOCIÉTÉ ANONYME BROWN, BOVERI & CIE résidant en Suisse.

Demandé le 10 mars 1967, à 12^h 21^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 8 janvier 1968.

(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 7 du 16 février 1968.)

(*Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 11 mars 1966,
sous le n° B 86.167, au nom de BATTELLE-INSTITUT e.V.*)

L'invention concerne des anodes métalliques pour piles à combustible galvaniques à haute température avec électrolyte solide conducteur d'ions oxygène, et fonctionnant avec des gaz comme combustible et agent oxydant.

C'est sur l'anode d'une pile à combustible galvanique qu'a lieu l'oxydation électrochimique du combustible. C'est pourquoi, l'anode doit réaliser un bon contact avec l'électrolyte. Dans le cas d'électrolyte aqueux ou à l'état fondu, l'électrode est mouillée par l'électrolyte; par contre, dans le cas de l'électrolyte solide, l'électrode doit mécaniquement bien y adhérer. De cette surface d'adhérence dépend la densité de puissance de l'anode. Les matériaux d'anode peuvent être des métaux ou des oxydes conducteurs d'électrons, tels que par exemple le platine (H. Binder et al, *Elektrochimica Acta* (London) 8, 781, 1963), ou le nickel, le chrome et le cobalt, ainsi que les oxydes de titane et d'uranium (D.T. Bray et al. *Chem. Abstr.* 60P, 15.443c, 1964).

Les anodes connues ont des structures diverses. Elles peuvent constituer des films minces qui ont été amenés sur l'électrolyte par réduction de pâtes métalliques ou de pâtes contenant des oxydes.

Si l'on emploie des hydrocarbures comme gaz combustible et que l'on décompose ceux-ci par voie thermique en carbone et hydrogène, le carbone se dépose sous forme d'une mince couche de graphite sur l'électrolyte. On obtient de cette façon une anode qui réalise non seulement le contact avec l'électrolyte, mais constitue aussi en même temps le combustible. Une anode en carbone ne permet que l'oxydation de ce dernier en oxyde de carbone, ceci d'après la position d'équilibre de Bourdouard pour une température de fonctionnement de 800 °C et au-dessus (brevet des Etats-Unis n° 3.138.488).

L'anode peut également se trouver à l'état liquide si l'on emploie une température de fonctionne-

ment suffisamment élevée. C'est ainsi que des masses en fusion de fer contenant du carbone et des alliages à l'état liquide d'étain et de cobalt peuvent constituer des anodes (brevet des Etats-Unis n° 3.138.490).

Les matériaux d'anode mentionnés présentent les inconvénients suivants : le platine est trop cher comme matériau d'anode et, comme d'autres métaux, adhère mal à l'électrolyte solide; les oxydes ne sont pas également de bons matériaux d'anode parce qu'ils ont une conductibilité sensiblement moindre que les anodes métalliques, ce qui augmente la résistance interne d'une pile à combustible. Par ailleurs, ils ne sont pas suffisamment stables au point de vue chimique. Les anodes métalliques liquides impliquent une température de fonctionnement élevée; ceci est lié à d'importants problèmes de corrosion; des limites étroites sont par ailleurs imposées dans le choix de la structure de la pile. Si le carbone sert d'anode respectif de combustible, il faut citer comme inconvénient particulier la combustion incomplète en oxyde de carbone.

Les anodes selon l'invention évitent ces inconvénients. Elles comportent selon l'invention du molybdène et/ou du tungstène. Ces couches métalliques ont une structure granuleuse et ne subissent pas, de ce fait, de phénomènes de recristallisation à la température de fonctionnement; l'adhérence et l'activité des anodes conformes à l'invention restent donc bonnes et inaltérées, même après un assez long temps de fonctionnement. Les anodes sont très stables au point de vue mécanique. Leur structure poreuse se traduit par une bonne diffusion du gaz combustible d'une part, ainsi que des produits de combustion, d'autre part.

L'invention concerne également un procédé pour la fabrication des anodes conformes à l'invention. Ce procédé consiste en ce que l'anode métallique

Molybdène
+
tungstène
anodes

en mélange avec la poudre d'électrolyte solide est frittée sur l'électrolyte solide.

Le procédé de fabrication selon l'invention offre l'avantage que l'électrolyte solide et l'anode sont façonnés en un seul processus opératoire, ce qui évite, par adaptation des différents constituants, l'apparition de contraintes entre l'électrolyte solide et l'anode.

Le dessin montre une courbe I, densité de courant-tension d'une pile à combustible à haute température, courbe relevée à 900 °C avec une anode en molybdène selon l'invention et une cathode en argent. En abscisses figure la densité de courant de l'électrode (millampères par centimètre carré), et en ordonnées, les valeurs correspondantes de la tension de la pile (millivolts). L'hydrogène servait comme gaz combustible, l'oxygène comme agent oxydant. La courbe II est la courbe caractéristique de la pile relevée dans des conditions comparables avec des anodes usuelles en platine. Il ressort de la comparaison des courbes que l'anode en molybdène selon l'invention est supérieure à l'anode en platine. Ceci s'exprime par exemple par le fait que la polarisation qui apparaît sur les anodes en platine à charge minimale, n'apparaît pas avec les anodes en métal dur, de même qu'avec le tungstène. On évite ainsi une chute de tension qui peut atteindre jusqu'à 150 mV pour le platine. Un autre avantage des électrodes réside dans le fait qu'il n'apparaît pas de vaporisation du métal pour une température de fonctionnement de 800-1 000 °C, comme cela est par exemple le cas pour le platine, car les métaux durs tels que le molybdène et le tungstène possèdent un point de fusion très élevé.

A noter également la bonne conductibilité des électrodes selon l'invention. Il est surprenant que, selon le procédé conforme à l'invention, on puisse obtenir des électrodes conductrices, car étant donné le point de fusion élevé des métaux durs, il ne faut presque pas s'attendre à un bon frittage des grains métalliques — noyés dans la structure de l'électrolyte — pour la température à utiliser pour l'électrolyte. Les électrodes sont même encore conductrices lorsque l'on a créé une porosité supplémentaire à l'aide de générateurs de pores.

A la place des métaux purs, molybdène et tungstène, on peut employer leurs alliages avec des métaux tels que le titane, le fer, le cobalt, le nickel, le chrome ainsi que les alliages de tungstène et de molybdène. Il est cependant important que les points de fusion des alliages ne se situent pas au-dessous de la température de frittage de l'électrolyte, pour laquelle on peut admettre 1 600 °C au minimum, lorsque l'oxyde de zirconium constitue la substance de base de l'électrolyte solide.

On décrit dans les exemples suivants la fabrication d'anodes selon l'invention.

Exemple 1. — Pour la fabrication de l'électrolyte,

on met 2 g d'un oxyde mixte se composant de 92 mol % d'oxyde de zirconium et de 8 mol % d'oxyde d'yttrium dans une presse à mouler de 24 mm de diamètre, et on comprime à très faible pression (0,1 kp/cm² environ); sur cette couche, on répartit uniformément 200 mg d'un mélange intime de poudre d'électrolyte solide de la composition mentionnée ci-dessus, de poudre métallique et de carbonate d'ammonium. La tablette est comprimée sous une pression de 5 Mp/cm² environ. Le carbonate d'ammonium sert de générateur de pores, la poudre d'oxyde devant, par contre, provoquer l'ancrage des particules métalliques sur l'électrolyte. Afin que la tablette puisse effectuer un retrait sans contraintes lors du frittage à 1 800-2 000 °C, la proportion de métal dans la couche d'électrode ne doit pas, autant que possible, dépasser 50 volumes %. La teneur en métal des mélanges fluctue entre 15 et 50 volumes %, la teneur en poudre d'électrolyte atteint jusqu'à 50 volumes % et celle du carbonate d'ammonium va jusqu'à 70 volumes % en chiffres ronds. L'électrode en molybdène, dont la figure 1 représente en I la courbe caractéristique tension-unité de courant, possédait avant le frittage le mélange suivant de la couche d'électrode :

20 volumes % de molybdène;

30 volumes % de poudre d'électrolyte;

50 volumes % de carbonate d'ammonium.

Exemple 2. — L'électrode avec l'électrolyte est fabriqué suivant l'exemple 1, mais on utilise du tungstène à la place du molybdène; on maintient la même température pour le frittage. L'expérience a montré que la composition suivante de la couche d'anode avant le frittage donne, à l'état fritté, une anode à adhérence et à fonctionnement particulièrement bons :

20 volumes % de tungstène;

30 volumes % de poudre d'électrolyte;

50 volumes % de carbonate d'ammonium.

Exemple 3. — Du molybdène très fin (grosseur de grains <5 µm) est moulu avec de la poudre d'électrolyte sous acétate de butyle par exemple dans un broyeur à boulets, jusqu'à obtenir une fine suspension qui ne se décante pas. Après sémentation, une partie du solvant est éliminée et l'on obtient une pâte métallique thixotrope. Cette pâte métallique peu être déposée comme de la peinture sur l'électrolyte déjà préfritté, ou ce dernier est recouvert d'une couche de pâte métallique par immersion. Cette pâte métallique est alors frittée sur l'électrolyte compact dans un courant d'hydrogène à 1 600-1 800 °C. La couche d'oxyde métallique frittée conduit bien le courant, lorsqu'il existe au moins 10 volumes % de molybdène dans l'électrode. L'oxyde de cette pâte métallique sert de nouveau pour l'ancre de particules métalliques sur l'électrolyte solide. On obtient également

suivant ce procédé des anodes poreuses présentant une bonne adhérence.

Exemple 4. — Suivant l'exemple 1^o ou 3^o, on fabrique une anode constituée par un alliage de molybdène à 30 atom. % de nickel. Cet alliage peut être fritté sur l'électrolyte solide comme ceux mentionnés sous l'exemple 1 ou 3, ou l'on fait appel aux métaux en mélange de poudres pour la fabrication des électrodes. Si l'on choisit ce dernier mode de fabrication cité, on ne peut utiliser que les mélanges de poudres dont la formation de l'alliage s'accomplice à la température de frittage du corps de l'électrolyte solide.

Exemple 5. — Suivant l'exemple 4, on fabrique une anode constituée par un alliage de tungstène à 30 atm % de cobalt. L'alliage peut être fritté sur l'électrolyte solide comme ceux mentionnés dans les exemples 1^o ou 3^o, ou l'on fait appel aux métaux en mélange de poudres pour la fabrication des électrodes.

RÉSUMÉ

1^o Anodes métalliques pour piles à combustible galvaniques avec électrolyte solide conducteur d'ions oxygène qui fonctionnent à des températures élevées avec des combustibles gazeux, caractérisées

en ce que les anodes contiennent du molybdène et/ou du tungstène métallique.

2^o Anodes suivant le paragraphe 1^o caractérisées en ce qu'elles sont constituées par des alliages de molybdène et/ou de tungstène et de métaux, le point de fusion des alliages se trouvant au-dessus de la température de frittage de l'électrolyte.

3^o Anodes suivant le paragraphe 2^o caractérisées en ce que les métaux alliés sont le fer, le cobalt, le nickel, le chrome, le titane ainsi que le platine et le palladium.

4^o Procédé de fabrication des anodes suivant les paragraphes 1^o à 3^o caractérisé en ce que le métal d'anode est fritté sur l'électrolyte solide en mélange avec de la poudre d'électrolyte solide.

5^o Procédé suivant le paragraphe 4^o caractérisé en ce que les métaux à allier sont frittés ensemble sur l'électrolyte solide, la formation de l'alliage intervenant alors.

6^o Procédé suivant les paragraphes 4^o et 5^o caractérisé en ce que le frittage a lieu sous gaz inerte.

Société dite : SOCIÉTÉ ANONYME BROWN, BOVERI & CIE

Par procuration :

P. LOYER

N° 1.513.898

Société dite :
Société Anonyme Brown, Boveri & Cie

PI. unique

